#### (19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international





(43) Date de la publication internationale 17 novembre 2005 (17.11.2005)

PCT

## (10) Numéro de publication internationale WO 2005/108477 A1

- (51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup>: C08J 9/14, C09K 3/30
- (21) Numéro de la demande internationale :

PCT/FR2005/000615

- (22) Date de dépôt international: 15 mars 2005 (15.03.2005)
- (25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

0403593

6 avril 2004 (06.04.2004) FR

- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US):
  ARKEMA [FR/FR]; 4-8, cours Michelet, F-92800
  Puteaux (FR).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): CARON, Laurent [FR/FR]; 4, Chemin du Signal, F-69110 Sainte Foy les Lyon (FR).
- (74) Mandataire : DANG, Doris; Arkema, Département Propriété Industrielle, Cours Michelet - La Défense 10, F-92091 Paris la Défense Cedex (FR).
- (81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM,

TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Déclarations en vertu de la règle 4.17 :

- relative au droit du déposant de demander et d'obtenir un brevet (règle 4.17.ii)) pour les désignations suivantes AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW, brevet ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- relative à la qualité d'inventeur (règle 4.17.iv)) pour US seulement

#### Publiée:

avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

- (54) Title: NON-FLAMMABLE COMPOSITION WHICH CAN BE USED AS A BLOWING AGENT
- (54) Titre: COMPOSITION NON INFLAMMABLE UTILISABLE COMME AGENT D'EXPANSION
- (57) Abstract: The invention relates to compositions which can be used as a blowing agent in the production of thermosetting polymers. More specifically, the invention relates to compositions comprising 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), trans-1,2 dichloroethylene and at least one non-flammable hydrofluorocarbon, and to the use thereof.
- (57) Abrégé: La présente invention concerne des compositions utilisables comme agent d'expansion dans la fabrication des polymères thermodurcissables. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), du trans-1,2 dichloroéthylène et au moins un hydrofluorocarbure non inflammable et leur utilisation.



WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615

- 1 -

# COMPOSITION NON INFLAMMABLE UTILISABLE COMME AGENT D'EXPANSION

La présente invention concerne des compositions utilisables comme agent d'expansion dans la fabrication des polymères thermodurcissables. Elle a plus particulièrement pour objet des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), du trans-1,2 dichloroéthylène et au moins un hydrofluorocarbure non inflammable et leur utilisation.

Il connu d'utiliser est le 1, 1, 1, 3, 3d'expansion dans pentafluorobutane comme agent fabrication des mousses, par exemple des mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate. Toutefois, du fait de 15 inflammabilité, le 1,1,1,3,3-pentafluorobutane utilisé en association avec d'autres composés, par exemple le 1,1,1,2-tetrafluoroéthane (134a) ou le 1,1,1,2,3,3,3heptafluoropropane (227ea) (US 6 080 799). Ces composés 20 ayant des températures d'ébullition plus faibles que celle 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc) posent des problèmes aux compositions binaires issues de leur association avec le 365 mfc.

- Ainsi, des problèmes d'élévation de pression lors du stockage par temps chaud ou de changement de composition par évaporation sélective sont souvent rencontrés.
- 30 En outre, l'ajout des composés pour réduire l'inflammabilité du 365 mfc est souvent plus onéreux et conduit donc à une augmentation du coût (prix) de l'agent d'expansion.
- La Société déposante a maintenant découvert que l'ajout du trans-1,2 dichloroéthylène permet de limiter

les inconvénients précités et éventuellement de réduire la teneur en produit non inflammable.

La présente invention a pour premier objet des compositions comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), du trans-1,2 dichloroéthylène et d'au moins un composé choisi parmi le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane (134a) et le 1,1,1,2,3,3,3 heptafluoropropane (227ea).

5

- Les compositions selon la présente invention comprennent de préférence de 5 à 94 % en poids de 365 mfc, de 5 à 94 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 1 à 60 % en poids de 134a et/ou 227ea.
- Avec le 227ea, les compositions plus particulièrement préférées comprennent de 50 à 90 % en poids de 365 mfc, de 5 à 30 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 21 % en poids de 227ea.
- Avec le 134a, les compositions plus particulièrement préférées comprennent de 59 à 90 % en poids de 365 mfc, de 5 à 30 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 3 à 11 % en poids de 134a.
- Avantageusement, les compositions selon la présente invention ne présentent pas de point éclair dans les conditions standard de détermination (norme ASTM D 3828).
- Les compositions comprenant de 5 à 25 % en poids de 365 mfc, de 65 à 90 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 20 % en poids de 134a et/ou 227ea sont également intéressantes.
- De préférence, les compositions selon le premier objet ne contiennent pas d'hydrochlorofluorocarbure.

WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615
- 3 -

Les compositions selon la présente invention sont utilisables comme agent d'expansion dans la fabrication des mousses de polymères thermodurcissables comme exemple les condensats de phenol/formol ou le polyurethane. Elles conviennent tout particulièrement à la fabrication de mousses de polyuréthane de polyisocyanurate.

Le deuxième objet de la présente invention est un 10 agent d'expansion de mousses de polymères thermodurcissables caractérisé en ce qu'il comprend du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), du trans-1,2 dichloroéthylène et d'au moins un composé choisi parmi le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane (134a) et le 1,1,1,2,3,3,315 heptafluoropropane (227ea).

L'agent d'expansion, selon la présente invention, comprend de préférence de 5 à 94 % en poids de 365 mfc, de 5 à 94 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 1 à 60 % en poids de 134a et/ou 227ea.

20

25

30

35

L'agent d'expansion particulièrement préféré comprend de 50 à 90 % en poids de 365 mfc, de 5 à 30 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 21 % en poids de 227ea.

L'agent d'expansion comprenant de 59 à 90 % en poids de 365 mfc, de 5 à 30 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 3 à 11 % en poids de 134a est également préféré.

L'agent d'expansion comprenant de 5 à 25 % en poids de 365 mfc, de 65 à 90 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 20 % en poids de 134a et/ou 227ea est également intéressant.

WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615 - 4 -

De préférence, l'agent d'expansion selon la invention présente contient ne pas d'hydrochlorofluorocarbure.

méthodes de fabrication de mousses de polyuréthane ou de polyisocyanurate sont généralement connues et consistent en général à faire réagir polyisocyanate organique (incluant le diisocyanate) avec un polyol ou un mélange de polyols en présence d'un agent 10 d'expansion.

La présente invention a pour troisième objet un procédé de fabrication de mousses de polyuréthane selon polyisocyanurate lequel on fait réagir un polyisocyanate organique (incluant le diisocyanate) avec un polyol ou un mélange de polyols en présence d'un agent d'expansion selon le deuxième objet.

La quantité d'agent d'expansion mis en jeu dépend 20 la densité souhaitée des mousses ainsi fabriquées. Cette quantité est en général comprise entre 1 à parties en poids pour 100 parties en poids de polyol. Elle est de préférence comprise entre 10 et 35 parties en poids pour 100 parties de polyol.

25

15

5

La réaction entre un polyisocyanate et un polyol ou un mélange de polyols peut être activée à l'aide d'une amine et/ou d'autres catalyseurs et des agents tensioactifs.

30

35

Comme polyisocyanate, on peut citer notamment les polyisocyanates aliphatiques avec un groupement hydrocarboné pouvant aller jusqu'à 18 atomes de carbone, les polyisocyanates cycloaliphatiques avec un groupement hydrocarboné pouvant aller jusqu'à 15 atomes de carbone, polyisocyanates aromatiques avec un groupement hydrocarboné aromatique ayant de 6 à 15 atomes de carbone

WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615
- 5 -

et les polyisocyanates arylaliphatiques avec un groupement hydrocarboné arylaliphatique ayant de 8 à 15 atomes de carbone.

Les polyisocyanates préférés sont le diisocyanato-2,4 et 2,6 toluyle, le diisocyanate de diphénylméthane, l'isocyanate de polyméthylènepolyphényle et leur mélange. Les polyisocyanates modifiés, tels que ceux contenant des groupements carbodiimides, des groupements uréthanes, des groupements isocyanurates, des groupements urée ou des groupements biurée peuvent également convenir.

polyols, on peut citer Comme notamment le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, les polyétherpolyols, par exemple ceux obtenus par condensation d'un oxyde d'alkylène ou d'un mélange d'oxydes d'alkylène avec le glycérol, l'éthylène glycol, le triméthylolpropane, le pentaérythritol, polyesterspolyols, par exemple ceux obtenus d'acides polycarboxyliques, notamment l'acide oxalique, malonique, l'acide succinique, l'acide adipique, l'acide maléïque, l'acide fumarique, l'acide isophtalique, l'acide téréphtalique, avec le glycérol, l'éthylène glycol, triméthylolpropane, le pentaérythritol.

25

30

35

20

5

10

15

Les polyétherpolyols obtenus par addition d'oxydes d'alkylènes, en particulier l'oxyde d'éthylène et/ou l'oxyde de propylène, sur les amines aromatiques en particulier le mélange de 2,4 et 2,6 de toluène diamine conviennent également.

Dans beaucoup d'applications, les composants des mousses de polyuréthane ou polyisocyanurate sont des prémélanges. Plus généralement, la formulation des mousses est prémélangée en deux composants. Le premier composant, plus connu sous la dénomination «composant A» comprend la composition isocyanate ou polyisocyanate. Le deuxième

WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615
- 6 -

composant, plus connu sous la dénomination «composant B» comprend le polyol ou le mélange de polyols, l'agent tensio-actif, le ou les catalyseur(s), le ou les agent(s) d'expansion.

5

10

15

30

La présente invention a pour quatrième objet une composition comprenant le polyol et l'agent d'expansion selon le deuxième objet. Cette composition comprend, de préférence, 100 parties en poids de polyol et de 1 à 60 parties en poids d'agent d'expansion.

Avantageusement, la composition selon le quatrième objet de la présente invention comprend 100 parties en poids de polyol et de 10 à 35 parties en poids d'agent d'expansion constitué de préférence essentiellement de 5 à 94 % en poids de 365 mfc, de 5 à 94 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 1 à 60 % en poids de 134a et/ou 227ea.

La composition comprenant 100 parties en poids de polyol et de 10 à 35 parties en poids d'agent d'expansion constitué essentiellement de 5 à 25 % en poids de 365 mfc, de 65 à 90 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 20 % en poids de 134a et/ou 227ea est également intéressante.

La composition selon le quatrième objet a l'avantage de ne pas présenter dans la gamme de température d'utilisation de point éclair dans les conditions standard de détermination (ASTM D3828). gamme de température est de préférence comprise entre -30 et 61  $^{\circ}$ C.

La composition selon le quatrième objet peut 35 comprendre en outre un agent tensio-actif et/ou un catalyseur.

- 7 -

Les compositons selon le premier objet de l'invention peuvent être utilisées comme solvants, aérosols et/ou réfrigérants.

#### 5 EXEMPLES

10

15

30

#### Exemple 1

On prépare une composition contenant 86 % en poids de 365mfc, 10 % en poids de trans 1,2 dichloroéthylène et 4 % en poids de 227ea. On détermine ensuite dans les conditions standard (norme ASTM D3828) le point éclair de la composition ainsi préparée dans la gamme de température de  $-30\,^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la température d'ébullition.

On détermine également la température de bulle et de rosée de cette composition et la différence entre les 2 températures est connue sous la dénomination « glide ».

En outre, on détermine la pression de bulle à  $50\,^{\circ}\text{C}$ .

## 20 Résultats

On n'observe pas de point éclair dans la gamme de température étudiée, le glide à 1 atmosphère est de  $4,43~\rm K(C)$  et la pression de bulle est de  $1,79~\rm bar$ .

#### 25 Exemple 2

On prépare une composition contenant 77 % en poids de 365mfc, 20 % en poids de trans 1,2 dichloroéthylène et 3 % en poids de 227ea. On détermine ensuite dans les conditions standard (norme ASTM D3828)le point éclair de la composition ainsi préparée dans la gamme de température de  $-30\,^{\circ}\text{C}$  jusqu'à la température d'ébullition.

On détermine également la température de bulle et de rosée de cette composition et la différence entre les 2 températures est connue sous la dénomination «glide».

En outre, on détermine la pression de bulle à  $50^{\circ}\text{C}$ .

WO 2005/108477

PCT/FR2005/000615

- 8 -

#### Résultats

On n'observe pas de point éclair dans la gamme de température étudiée, le glide à l atmosphère est de 3,56~K(C) et la pression de bulle est de 1,71~bar.

5

10

#### Exemple 3

On prépare une composition contenant 25 % en poids de 365mfc, 25 % en poids de trans 1,2 dichloroéthylène et 50 % en poids de 134a. On détermine ensuite le point éclair et la pression de bulle dans les mêmes conditions que les exemples précédents.

#### Résultats

On n'observe pas de point éclair dans la gamme de 15 température étudiée et la pression de bulle est de 6,6 bar.

#### Exemple 4

On prépare une composition contenant 50 % en poids 20 de 365mfc, 25 % en poids de trans 1,2 dichloroéthylène et 25 % en poids de 134a.

On détermine ensuite le point éclair et la pression de bulle dans les mêmes conditions que l'exemple 3.

25

#### Résultats

On n'observe pas de point éclair dans la gamme de température étudiée et la pression de bulle est de 4,1 bar.

30

#### Exemple 5

On mélange 11,2 g de la composition préparée à l'exemple 3 avec 100 g de polyol STEPANPOL PS2412 (polyol de type polyester).

On détermine ensuite dans les conditions standard (ASTM D3828 ) le point éclair dans la gamme de température de  $-30\,^{\circ}\text{C}$  à  $61\,^{\circ}\text{C}$  .

WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615

- 9 -

#### Résultat

On n'observe pas de point éclair.

#### Exemple 6

On mélange 12,4 g de la composition préparée à l'exemple 4 avec 100 g de polyol STEPANPOL PS2412.

On détermine ensuite dans les conditions standard (ASTM D3828 ) le point éclair dans la gamme de température de  $-30\,^{\circ}\text{C}$  à  $61\,^{\circ}\text{C}$ .

10

#### Résultat

On n'observe pas de point éclair.

## WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615 - 10 -

#### REVENDICATIONS

- Composition comprenant du 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (365 mfc), du trans-1,2 dichloroéthylène et d'au moins un composé choisi parmi le 1,1,1,2 tetrafluoroéthane (134a) et le 1,1,1,2,3,3,3 heptafluoropropane (227ea).
- Composition selon la revendication 1 caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 94 % en poids de 365 mfc, de 5
   à 94 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 1 à 60 % en poids de 134a et/ou 227ea.
- 3. Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce qu'elle comprend de 50 à 90 % en poids 15 de 365 mfc, de 5 à 30 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 21 % en poids de 227ea.
- Composition selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce qu'elle comprend de 59 à 90 % en poids
   de 365 mfc, de 5 à 30 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 3 à 11 % en poids de 134a.
- 5. Composition selon la revendication l ou 2 caractérisée en ce qu'elle comprend de 5 à 25 % en poids de 365 mfc, de 65 à 90 % en poids de trans-1,2 dichloroéthylène et de 2 à 20 % en poids de 134a et/ou 227ea.
- 6. Agent d'expansion caractérisé en ce qu'il est 30 constitué de composition selon l'une quelconque des revendications précédentes.
- 7. Procédé de fabrication de mousses de polymères thermodurcissables caractérisé en ce que l'on utilise un agent d'expansion selon la revendication 6.

WO 2005/108477 PCT/FR2005/000615
- 11 -

- 8. Procédé selon la revendication 7 caractérisé en ce que l'on fait réagir un polyisocyanate avec un polyol ou mélange de polyols.
- 5 9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle comprend en outre un polyol.
- 10. Composition selon l'une quelconque des revendications 10 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle est utilisée comme solvants, aérosols et/ou réfrigérants.

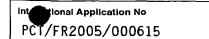
## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Interplonal Application No PC1/FR2005/000615

A. CLASS IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER C08J9/14 C09K3/30								
According	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifi								
	SEARCHED	cation and IPC	<del> </del>						
	ocumentation searched (classification system followed by classifica C11D C09K C08J C07C	tion symbols)							
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched									
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data b	ase and, where practical, search terms used)							
EPO-In									
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT									
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the re	elevant passages	Relevant to claim No.						
X	US 2003/220218 A1 (FITZGERALD JA 27 November 2003 (2003-11-27) paragraphs '0001!, '0010!, '00 '0015! - '0017!, '0027!, '0028	11!,	1-4,6,10						
X	US 6 080 799 A (ZIPFEL LOTHAR E 27 June 2000 (2000-06-27) column 1, lines 5-7,44-67 examples 1,3	T AL)	1-10						
Furth	er documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed in a	nnex.						
"A" documer consider affiling da "L" documer which is citation "O" documer other m "P" documer later tha	nt which may throw doubts on priority claim(s) or s cited to establish the publication date of another or other special reason (as specified) nt referring to an oral disclosure, use, exhibition or	<ul> <li>*T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</li> <li>*X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</li> <li>*Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</li> <li>*&amp;* document member of the same patent family</li> <li>Date of mailing of the international search report</li> </ul>							
20	) July 2005	26/07/2005							
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer  Lartigue, M-L							

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent ramily members



Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 2003220218	A1	27-11-2003	AU BR CA CN EP JP	2003204040 A1 0300870 A 2422581 A1 1459496 A 1403361 A1 2003342599 A	11-12-2003 17-08-2004 23-11-2003 03-12-2003 31-03-2004 03-12-2003
			MX NZ TW	PA03004560 A 525529 A 591104 B	27-11-2003 25-07-2003 11-06-2004
US 6080799	Α	27-06-2000	DE AT DE DK WO EP	19725360 A1 201033 T 59703521 D1 946630 T3 9827145 A1 0946630 A1	25-06-1998 15-05-2001 13-06-2001 28-05-2001 25-06-1998 06-10-1999
			ES JP	2156412 T3 2001506291 T	16-06-2001 15-05-2001

#### RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE



A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 CO8J9/14 CO9K3/ C09K3/30 Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) C08J CIB 7 C11D C09K C07C Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS Catégorie 9 Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents no, des revendications visées X US 2003/220218 A1 (FITZGERALD JAMES M) 1-4,6,1027 novembre 2003 (2003-11-27) alinéas '0001!, '0010!, '0011!, '0015! - '0017!, '0027!, '0028! X US 6 080 799 A (ZIPFEL LOTHAR ET AL) 1 - 1027 juin 2000 (2000-06-27) colonne 1, ligne 5-7,44-67 exemples 1.3 Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe Catégories spéciales de documents cités: "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent ou la théorie constituant la base de l'invention "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de inventive par rapport au document considéré isolément priorité où cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) document particulièrement perfinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier 'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "&" document qui fait partie de la même famille de brevets Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 20 juillet 2005 26/07/2005 Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Fonctionnaire autorisé Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Lartigue, M-L Fax: (+31-70) 340-3016

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

menseignements relatins aax membres de lainnes de brevets

PCT/FR2005/000615

Document brevet cité au rapport de recherche	ļ	Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 2003220218	A1	27-11-2003	AU BR CA CN EP JP MX NZ TW	2003204040 A1 0300870 A 2422581 A1 1459496 A 1403361 A1 2003342599 A PA03004560 A 525529 A 591104 B	11-12-2003 17-08-2004 23-11-2003 03-12-2003 31-03-2004 03-12-2003 27-11-2003 25-07-2003 11-06-2004
US 6080799	A	27-06-2000	DE AT DE DK WO EP ES JP	19725360 A1 201033 T 59703521 D1 946630 T3 9827145 A1 0946630 A1 2156412 T3 2001506291 T	25-06-1998 15-05-2001 13-06-2001 28-05-2001 25-06-1998 06-10-1999 16-06-2001 15-05-2001